

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНАМИ СЕРЕБРА

А.Л. Степанов¹⁾, В.И. Нуждин¹⁾, В.В. Валеев¹⁾, В.В. Базаров¹⁾, В.В. Воробьев²⁾, Ю.Н. Осин²⁾
¹⁾Казанский физико-технический институт им Е.К. Завойского Казанского научного центра
 Российской академии наук, Сибирский тракт, 10/7, Казань, 420029, Россия
²⁾Междисциплинарный центр Аналитическая микроскопия Казанского (Приволжского)
 федерального университета, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008, Россия
 aanstep@gmail.com, nuzhdin@kfti.knc.ru, valeev@kfti.knc.ru, slavik.kcu@mail.ru, osin@gmail.com

Представлены результаты структурного исследования методом дифракции отраженных электронов (ДОЭ) нанопористого кремния (PSi), сформированного на поверхности монокристаллического (с-Si) и аморфизованного (а-Si) кремния низкоэнергетической имплантацией ионами серебра. Имплантация проводилась с энергией 30 кэВ при дозе $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см² и плотности тока в ионном пучке 8 мкА/см² при комнатной температуре облучаемой подложки Si. Аморфизация с-Si была осуществлена имплантацией ионами He⁺ с энергией 40 кэВ при той же дозе. Показано, что в результате ионной имплантации на с-Si и а-Si формируется тонкий аморфный слой PSi, в структуре которого присутствуют наночастицы серебра.

Введение

К настоящему моменту достаточно хорошо известны способы формирования нанопористого кремния (PSi) при его высокодозовой имплантации ионами инертных газов [1]. Растворимость инертных газов в твердых телах мала, поэтому, начиная с некоторых пороговых доз имплантации, в облученном полупроводнике возможно образование наноразмерных пор вследствие заполнения локального объема материала молекулами или пузырьками из имплантируемых ионов (атомов) газа. Образование пор в Si наблюдалось при имплантации ионами H⁺, He⁺, Ne⁺, Ar⁺ и Kr⁺. При этом в практике порообразования в Si преследуется одна из двух задач. Во-первых, формирование в объеме с-Si тонкого пористого слоя типа «кремний на изоляторе» для реализации эффекта ионно-индуцированного газового скапливания на заданной глубине облучаемого материала. Во-вторых, это создание в локальных областях Si геттеров в виде набора пор, которые аккумулируют различные вредные примеси.

Помимо формирования и исследования PSi, на практике также ведется активный поиск путей создания различными способами, правда пока только химическими, композиционных материалов на основе PSi с наночастицами благородных металлов. Эта задача находится в рамках нового развивающегося направления в области наноплазмоники и нанопотоники, заключающегося в повышении эффективности проявления оптических свойств PSi за счет присутствия металлических наночастиц. Коллективное возбуждение электронов проводимости в металлических наночастицах под действием электромагнитной волны света вызывает резонансное усиление локального поля (поверхностный плазмонный резонанс), что и ведет к стимулированию оптических и нелинейно-оптических эффектов [2]. Как пример, можно привести результаты работ, в которых наблюдалось гигантское усиление Рамановского рассеяния (surface-enhanced Raman scattering - SERS) адсорбированных органических соединений на структурах Ag-PSi [3].

Относительно недавно нами был предложен

новый подход к получению тонких слоев PSi одновременно с синтезом в них наночастиц серебра при использовании низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами Ag⁺ кристаллических слоев с-Si [4, 5]. В настоящей работе приводятся результаты дальнейших исследований порообразования в облучаемом Si с применением методики исследования дифракции отраженных электронов (ДОЭ). При этом рассматривается вопрос образования пор в аморфном кремнии (а-Si), полученном ионной имплантацией с-Si ионами He⁺.

Эксперимент

Для получения структурированного композиционного PSi-материала была использована либо подложка с-Si *p*-типа проводимости с кристаллографической ориентацией (100), либо аморфные слои а-Si, полученные имплантацией с-Si ионами He⁺ с энергией 40 кэВ при дозе $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см² и плотности тока в ионном пучке 8 мкА/см² на ионном ускорителе ИЛУ-3. С целью порообразования имплантация слоев с-Si и а-Si проводилась ионами Ag⁺ с энергией 30 кэВ при дозе облучения $1.5 \cdot 10^{17}$ ион/см² и плотности тока в ионном пучке 8 мкА/см² на том же ускорителе при комнатной температуре облучаемого Si.

Анализ поверхности был выполнен на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Merlin (Carl Zeiss), оснащенным детектором ДОЭ HKL Nordlys (Oxford Instruments). При проведении ДОЭ-измерений были использованы следующие режимы: ускоряющее напряжение пучка зондирующих электронов 20 кэВ, зондовый ток 600 пА, рабочее расстояние между линзой и поверхностью образца 9.6 мм.

Результаты и их обсуждение

Ионная имплантация обеспечивает проникновение ионов серебра в объем облучаемого Si. При использовании алгоритма SRIM-2013 было оценено, что в начальный период облучения с-Si происходит накопление атомов серебра в его объеме с максимумом статистического распределения концентрации по гауссовой кривой на глу-

бине $R_p \sim 26.3$ нм при разбросе пробега ионов от величины R_p на $\Delta R_p \sim 8$ нм. При этом толщина облученного слоя ($R_p + 2\Delta R_p$) составляет примерно 42.3 нм.

В отличие от исходной полированной подложки c-Si, морфология поверхности Ag:PSi, сформированной имплантацией ионами Ag^+ , характеризуется ярко-выраженной пористой структурой (рис. 1). Средний размер отверстий пор в образце Ag:PSi составляет примерно 150-180 нм при толщине стенок 30-60 нм, а их глубина, как было показано ранее измерениями на атомно-силовом микроскопе [4], оказывается порядка 100 нм. В работах [3, 4] было показано, что яркие светлые пятна, наблюдаемые на сером фоне стенок матрицы PSi со средним размером $\sim 5-15$ нм, являются ионно-синтезированными Ag-наночастицами. Механизм образования наночастиц серебра в Si при ионной имплантации такой же, как и в случае зарождения металлических наночастиц при облучении ионами металла различных диэлектриков и оксидных полупроводников [2].

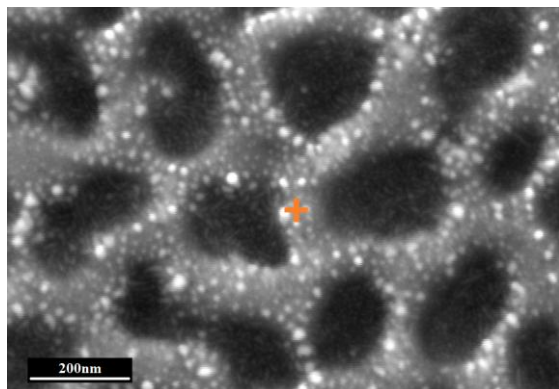


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности Ag:PSi.

На СЭМ-изображение (рис. 1) указана меткой (крест) локальная область, на которой проводились структурные ДОО-измерения. Наблюдаемые ДОО-картины для c-Si и Ag:PSi приведены на рис. 2. В отличие от дифракции Кикучи в виде параллельных плоскостям кристаллической решетки полос, для c-Si (рис. 2), в случае Ag:PSi ДОО-картина состоит из слабых линий Кикучи (просматривающихся в нижней части изображения), перекрываемых широкими диффузными кольцами (наблюдаемые справа и слева), отражающими формирование аморфного слоя PSi. Наночастицы серебра, присутствующие в образце Ag:PSi, достаточно малы и ДОО не регистрируются. Глубина проникновения зондирующего пучка электронов в анализируемый образец при ДОО-измерениях составляет порядка 300 нм и полностью перекрывает имплантированный слой, что подтверждает возникновение ДОО-картины в виде суперпозиции вкладов от c-Si подложки и облученного аморфного слоя Ag:PSi.

Рассмотрим образование Ag:PSi на аморфизированном слое a-Si, сформированном низкоэнергетической имплантацией c-Si ионами He^+ (рис. 3 и 4). Методика амортизации Si облучением ионами газов хорошо известна [6].

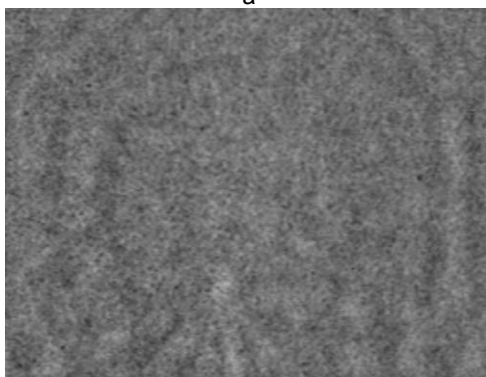
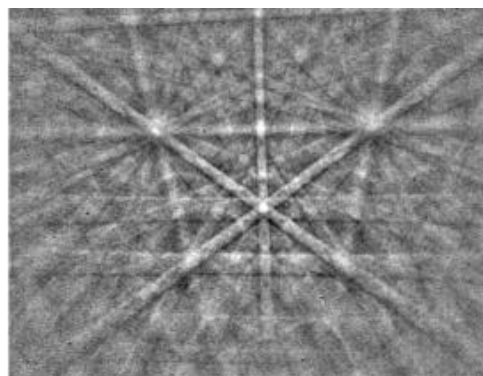


Рис. 2. ДОО-изображения для (а) c-Si и (б) Ag:PSi

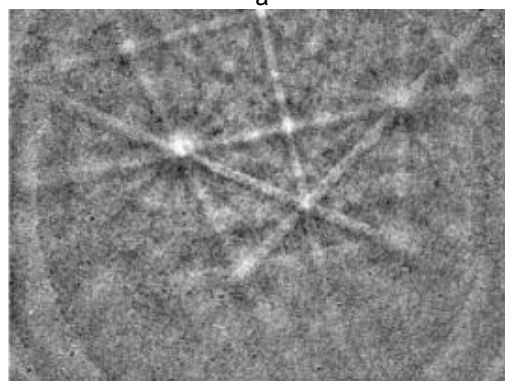
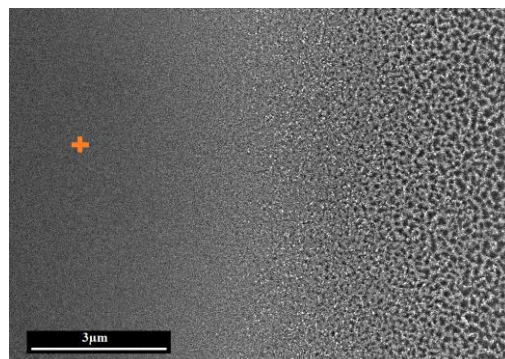


Рис. 3. (а) СЭМ-изображение поверхности Si, полученного имплантацией ионов He^+ (левая часть) и последовательно ионами He^+ и Ag^+ (правая часть); (б) ДОО-картина, поверхности a-Si, показанной на левой части рис. 3а.

На рис. 3а, в ее левой части СЭМ-изображения можно наблюдать поверхность Si, имплантированную ионами He^+ . Как видно из рисунка, облучение не создает на поверхности морфологических неоднородностей и она выглядит схожей с гладкой поверхностью необлученного c-Si. ДОЭ-картина поверхностного слоя, соответствующего имплантации c-Si ионами He^+ , приведено на рис. 3б. Данная ДОЭ-картина состоит из суперпозиции линий Кикучи от кристаллической структуры c-Si (100) и диффузных колец, доказывающих образование аморфного слоя a-Si. Глубина пробега ионов He^+ в Si, оцениваемая по программе SRIM-2013, составляет порядка 450 нм, что превышает глубину проникновения зондирующих электронов при ДОЭ. Однако аморфизированный слой a-Si может оказываться при этом заметно тоньше предсказываемой глубины пробега легких ионов He^+ [6].

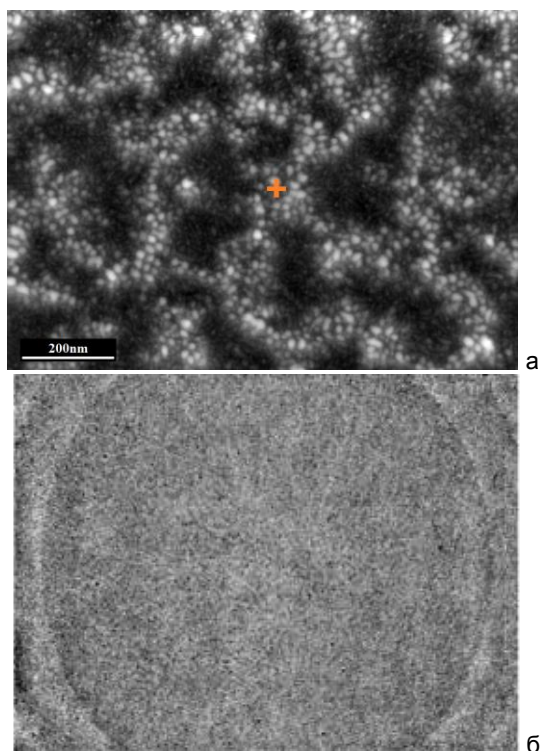


Рис. 4. (а) СЭМ-изображение поверхности Ag:PSi в увеличенном масштабе правой части рис. 3а; (б) ДОЭ-картина, соответствующая поверхности Ag:PSi, показанной на правой части рис. 3а.

СЭМ-изображения в различных масштабах поверхности образца Ag:PSi, сформированного имплантацией a-Si ионами Ag^+ приведены на рис. 3а (правая часть) и ее увеличенная часть на рис. 4а. Сравнение результатов проведенных экспериментов показывает, что облучение a-Si низкоэнергетическими ионами Ag^+ , как и в случае c-Si (рис. 1), ведет к порообразованию и синтезу наночастиц серебра (белые пятна на рис. 4а) в структуре PSi. Соответствующее образцу Ag:PSi (рис. 4б) ДОЭ-картина показывает появление диффузных колец, доказывающих дополнительную аморфизацию Si. По отсутствию линий Кикучи на приведенном ДОЭ-изображении можно заключить, что либо степень аморфизации в данном образце Ag:PSi выше, по сравнению с a-Si, предварительно-полученном облучением ионами He^+ , либо толщина аморфного слоя в Ag:PSi больше чем a-Si.

Заключение

Таким образом, в данной работе продемонстрированы экспериментальные результаты, демонстрирующие возможность формирования слоев Ag:PSi на поверхности как монокристаллического c-Si, так и предварительно аморфизированного a-Si при низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами Ag^+ . Также впервые осуществлен кристаллографический анализ тонких слоев Ag:PSi методом ДОЭ. Показано, что формируемый во время имплантации ионами серебра PSi-слой характеризуется аморфной структурой.

Работа выполнена при финансировании РФФИ проектом № 13-02-12012_офи и УМНИК.

Список литературы

1. Козловский В.В., Козлов В.А., Ломасов В.Н. // ФТП. 2000. Т. 34. С. 129-147.
2. Степанов А.Л. Фотонные среды с наночастицами, синтезированными ионной имплантацией. Саарбрюккен: Lambert Acad. Publ., 2014. 353 с.
3. Amran T.S., Hashim M.R., Al-Obaidi N.K. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2013. V. 8. P. 35-41.
4. Stepanov A.L., Trifonov A.A., Osin Y.N. et al. // Optoelectr. Adv. Mat. Rapid Comm. 2013. V. 7. P. 692-696.
5. Степанов А.Л., Нуждин В.И., Валеов В.Ф., Осин Ю.Н. Патент РФ № 2547515, 2014.
6. Мейер Д., Эрикссон Л., Девис Д. Ионное легирование полупроводников. М.: Мир, 1973. 296 с.

FORMATION OF POROUS SILICON WITH METAL NANOPARTICLES BY SILVER-ION IMPLANTATION

Andrey Stepanov¹⁾, Vladimir Nuzhdin¹⁾, Valery Valeev¹⁾, Valery Bazarov¹⁾, Viacheslav Vorobev²⁾, Yury Osin²⁾

¹⁾Kazan Physical-Technical Institute of Russian Academy of Sciences, Sibirsky Trakt 10/7, Kazan, 420029 Russia

²⁾Kazan Federal University Kremlevskaya 18, Kazan, 420008, Russia

aanstep@gmail.com, nuzhdin@kfti.knc.ru, valeev@kfti.knc.ru, slavik.kcu@mail.ru, osin@gmail.com

The results of structural studies by electron backscattered diffraction of nanoporous silicon (PSi) formed on the surface of the single crystal (c-Si) and amorphized (a-Si) silicon by low-energy implantation of silver ions are presented. Implantation was carried out with an energy of 30 keV at a dose $1.5 \cdot 10^{17}$ ions/cm² and the current density of $8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ at room temperature of the irradiated substrate Si. Amorphization a-Si was realised in advance by implantation of He^+ ions with an energy of 40 keV at the same dose. It is shown that as a result of ion implantation on the surfaces of c-Si and a-Si thin amorphous layer PSi was formed, whose structure contains silver nanoparticles.